

61

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Int. Cl.:

C 08 f, 33/02

DEUTSCHES



PATENTAMT

62

Deutsche Kl.:

39 b4, 33/02

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 1 962 855

Aktenzeichen: P 19 62 855.8

Anmeldetag: 15. Dezember 1969

Offenlegungstag: 23. Juli 1970

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum:

17. Dezember 1968

33

Land:

Japan

31

Aktenzeichen:

92012-68

54

Bezeichnung:

Glasfaserverstärkte Polystyrolmassen und Verfahren zu ihrer Herstellung

81

Zusatz zu:

—

62

Ausscheidung aus:

—

71

Anmelder:

Asahi Kasei Kogyo Kabushiki Kaisha, Osaka (Japan)

Vertreter:

Leinweber, Dipl.-Ing.; Zimmermann, Dipl.-Ing.; Patentanwälte, 8000 München

72

Als Erfinder benannt:

Kobayashi, Hidehiko, Tokio; Nogami, Sumitaka, Asaka; Kawashima, Sukeo, Iruma, Saitama (Japan)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

Prüfungsantrag gemäß § 28 b PatG ist gestellt

DT 1 962 855

Best Available Copy

7.70 009 830/1791

8.90

POS 20027

8 München 2, Rosental 7, 1. Aufg.

Tel.-Adr. Leinpat München

Telefon (0811) 261989

den 15. Dezember 1969

Unser Zeichen LW/XIII/C

ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA, Osaka / Japan

Glasfaserverstärkte Polystyrolmassen und Verfahren
zu ihrer Herstellung

Die Erfindung betrifft glasfaserverstärkte Polystyrolmassen mit verbesserten Eigenschaften.

Insbesondere betrifft die Erfindung glasfaserverstärkte Polystyrolmassen, welche durch einheitliches Vermischen von Polystyrol mit 1 bis weniger als 100 Gew.%, bezogen auf das Gewicht des Polystyrols, eines kristallinen Polyesters mit einer aromatischen Einheit im Molekül unter den Bedingungen hergestellt wurden, daß der Polyester eine Matrizie in dem System (Gemisch) bildet; anschließend wurden dann Glasfasern gründlich mit dem erhaltenen Gemisch unter Bildung einer einheitlichen Glasfaserdispersion vermischt.

Polystyrol ist ein farbloses, durchsichtiges, thermoplastisches Harz von geringer Dichte, ohne Geschmack, Geruch oder Giftigkeit. Es weist ferner einen hohen Brechungsindex sowie ein

ausgezeichnetes Isoliervermögen gegenüber hochfrequentem Strom auf. Polystyrol besitzt ferner eine ausgezeichnete Formbarkeit und sehr gut ausgeglichene mechanische Eigenschaften. Polystyrol ist somit ein wertvolles und billiges Harz. Trotzdem eignet sich Polystyrol nicht für Maschinenteile, da seine mechanischen und thermischen Eigenschaften hierfür nicht ausreichen. Es wurde daher versucht, die Verwendung von glasfaserverstärktem Polystyrol auch für Maschinenteile zu ermöglichen.

Obwohl glasfaserverstärktes Polystyrol wesentlich verbesserte mechanische Eigenschaften und eine erhöhte Formstabilität aufweist, sind die zur Verwendung als Maschinenteil erforderlichen Eigenschaften, wie z.B. Schlagfestigkeit und Wärmebeständigkeit, durch die ausschließliche Verstärkung mit Glasfasern nicht ausreichend verbessert.

Zur Verbesserung der Schlagfestigkeit und Wärmebeständigkeit von Kunststoffen wendet man weitgehend einen Zusatz von anderen Harzen an. Es ist beispielsweise ein Verfahren zum Verbessern der Schlagfestigkeit von Polystyrol bekannt, bei welchem kautschukartige Substanzen mit diesen vermischt werden; ferner ist ein Verfahren zum Verbessern der Wärmebeständigkeit von Polystyrol oder Polymethylmethacrylat durch Zumischen von Harz mit hoher Übergangstemperatur, wie z.B. Poly-methylstyrol oder Polyphenylenoxid, bekannt. Es war jedoch bisher äußerst schwierig, gleichzeitig sowohl die Wärmebeständigkeit als auch die Schlagfestigkeit zu verbessern, da zwar die eine der beiden Eigenschaften durch das Mischverfahren verbessert, die andere aber gleichzeitig

009830/1791

- 3 -

verschlechtert wurde. Versuche, die Eigenschaften von glasfaserverstärktem Polystyrol gemäß den obigen Verfahren zu verbessern, führten bisher zu keinem Erfolg.

Die vorliegende Erfindung schafft deher neue glasfaserverstärkte Polystyrolmassen mit verbesserter Wärmebeständigkeit und Schlagfestigkeit.

Die Erfindung schafft ferner ein Verfahren zum Herstellen dieser glasfaserverstärkten Polystyrolmassen.

Erfindungsgemäß bestehen die Polystyrolmassen aus Glasfasern und einem einheitlichen Gemisch von Polystyrol und 1 bis weniger als 100 Gew.%, vorzugsweise 1 bis 50 Gew.%, bezogen auf das Gewicht des Polystyrols, eines kristallinen Polyesters mit aromatischen Einheiten im Molekül, wie z.B. Polyäthylenterephthalat.

Es ist bekannt, daß das ungesättigte Polyesterharz bei glasfaserverstärkten ungesättigten Polyestern eine hervorragende Haftfähigkeit an den Glasfasern aufweist, und der glasfaserverstärkte ungesättigte Polyester hervorragende physikalische Eigenschaften besitzt. Wenn man jedoch einen derartigen ungesättigten Polyester mit einer niedrigen Phasenumwandlungstemperatur in Polystyrol einbringt, so tritt keine Verbesserung der thermischen Eigenschaften bei der erhaltenen Mischung ein. Andererseits ist ein kristalliner Polyester, wie Polyäthylenterephthalat, als solcher ein hartes und brüchiges Harz, dessen Wärmebeständigkeit ebenfalls nicht besser ist. Es ist jedoch bekannt, daß man durch Zugabe eines kernbildenden Mittels zu Polyäthylenterephthalat

- 4 -

009830/1791

die Kristallinität verbessern kann und durch Verstärken des Polyäthylenterephthalats mit Glasfasern sowohl die Wärmebeständigkeit als auch die Schlagfestigkeit weitgehend verbessern kann.

Falls man Polystyrol mit einem derartigen kristallinen Polyester vermischt und zusätzlich mit Glasfasern verstärkt, so tritt eine beträchtliche Verbesserung der physikalischen und thermischen Eigenschaften infolge der Verbesserung der Haftfestigkeit zwischen dem Polystyrol und den Glasfasern infolge Anwesenheit des Polyesters ein.

Bei den erfindungsgemäßen Massen sind die Glasfasern von dem Polyester überzogen und in dem System dispergiert; dadurch wirken die Glasfasern auf ähnliche Weise wie eine Verstärkung durch Stahl in einem stahlbewerten Beton. Aufgrund dieser Wirkung sind die physikalischen und thermischen Eigenschaften der glasfaserverstärkten Polystyrolmassen den Eigenschaften von glasfaserverstärktem Polystyrol bei weitem überlegen und sind auch weit besser als das arithmetische Mittel der physikalischen und thermischen Eigenschaften eines glasfaserverstärkten Polystyrols und eines glasfaserverstärkten Polyesters.

Um diese synergistische Verstärkungswirkung voll zu nutzen, muß der Polyester mit dem Polystyrol vollkommen verträglich sein. Allgemein hängt die Verträglichkeit zwischen nichtgleichartigen Harzen manchmal von den wesentlichen Eigenschaften des Harzes ab, manchmal auch von dem Mengenanteil des jeweiligen Harzes in dem Gemisch oder von dem Mischverfahren. Da Polyester mit aromatischen Einheiten in den Molekülketten,

wie Polyäthylenterephthalat, eine gute Verträglichkeit mit Polystyrol aufweisen, kann man ohne weiteres ein einheitliches Gemisch durch einfaches gründliches Verrühren der beiden Polymeren im geschmolzenen Zustand herstellen.

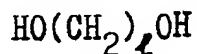
Da es aber manchmal unmöglich ist, das Gemisch, in welchem der Polyester in Form einer Matrizie vorliegt, durch ein einfaches Verrühren im geschmolzenen Zustand, wie oben beschrieben, zu erhalten, wendet man die folgenden beiden Verfahren zum Erzielen eines Gemisches aus Polystyrol und Polyester im Rahmen der Erfindung an:

- I) Vermischen der beiden Polymeren im geschmolzenen Zustand unter Rühren in Gegenwart eines polymeren oberflächenaktiven Mittels mit einer starken Affinität gegenüber Polystyrol.
- II) Herstellen des Polyesters in Gegenwart eines Polystyrols.

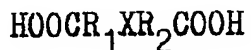
Da der Polyester so in das Polystyrol eingebracht wird, daß er eine Matrizie in dem System bildet, sind die Eigenschaften der glasfaserverstärkten Polystyrolmassen bei der Erfindung wesentlich besser, als/^{man} bei einem einfachen Vermischen von glasfaserverstärktem Polystyrol und einem glasfaserverstärkten Polyester, wie oben beschrieben, erwarten könnte. Da die Zwischenflächenspannung zwischen den Polymerenteilchen die Bildung der Matrizie beeinflusst, wird das erstgenannte Verfahren bevorzugt, um das den Polyester enthaltende Gemisch unverändertlich bei beliebigem Mischverhältnis als Matrizie zu erhalten. Als oberflächenaktives Mittel können Oligomere oder niedermolekulare Polymere mit einem Molekulargewicht von bis zu


10 000 vom Polystyroltyp mit Carboxyl- oder Carboxyestergruppen angewendet werden. Beispiele für brauchbare oberflächenaktive Mittel sind Homopolystyrol mit Carboxyl- oder Carboxyestergruppen im Molekül, sowie Block-/Pfropfmischpolystyrol mit Carboxyl- oder Carboxyestergruppen im Molekül, wie Styrol-Methacrylsäuremischpolymere, Styrol-Methyl- oder Äthylmethacrylat-Mischpolymere, Styrol-Acrylsäure- oder Acrylatmischpolymere, Polystyrol-Polyester-Mischpolymere usw. Ausreichende Mengen an den Oligomeren oder niedermolekularen Polymeren eines Polystyrols mit Carboxyl- oder Carboxyestergruppen liegen im Bereich von 0,1 bis 10 Gew.%, bezogen auf das Gewicht des Polystyrols.

Als kristalliner Polyester bei der Erfindung können Polyester mit aromatischen Einheiten im Molekül angewendet werden. Diese kristallinen Polyester lassen sich durch Polymerisieren eines Glykols der allgemeinen Formel

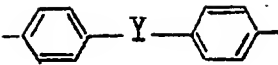


in welcher l eine ganze Zahl von 2 bis 10 bedeutet, mit einer Dicarbonsäure der allgemeinen Formel



herstellen, in welcher R_1 und R_2 die Bedeutung von $-(\text{CH}_2)_n-$, (n bedeutet 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 4) und X eine zweiwertige aromatische Gruppe der Formel 

- 7 -

oder  {Y bedeutet
 $-(CH_2)_n-$, $-(CH_2)_n-CO-(CH_2)_n-$, $-(CH_2)_n-O-(CH_2)_n-$,
 $-O-(CH_2)_m-O-$, $-O-\text{C}_6\text{H}_4-O-$, $-(CH_2)_n-S-(CH_2)_n-$,
 $-S-(CH_2)_n-S-$, $-S-\text{C}_6\text{H}_4-S-$ oder $-SO_2-$ (n bedeutet eine
 ganze Zahl von 0 bis 4 und m eine ganze Zahl von 1 bis 5)).

Beispiele für derartige kristalline Polyester sind Polyäthylenterephthalat und Polyäthylen-2,2'-diphenoxyäthan-4,4'-dicarbocylat. Die Menge des zu dem Polystyrol zuzugebenden Polyesters liegt im Bereich von 1 bis 50 Gew.% und das Molekulargewicht liegt zwischen etwa 10 000 und etwa 30 000.

Das bei der Erfindung verwendete Polystyrol weist ein Molekulargewicht von 10 000 bis 1 000 000 auf und kann aus einem Homopolystyrol und zusätzlich einem Mischpolystyrol mit einem Gehalt von mehr als 80 Gew.% Styrol bestehen. Beispiele für derartige Mischmonomere sind Acrylnitril, Methylmethacrylat, Äthylmethacrylat, Butadien und Dimethylstyrol.

Die Menge der zur Verstärkung angewandten Glasfasern liegt zweckmäßigerweise zwischen 10 und 40 Gew.%, bezogen auf das Gewicht der Masse. In diesem Fall hängen die physikalischen Eigenschaften, wie bei den bekannten Verfahren, weitgehend von der Art, Form und Oberflächenbehandlung der zugegebenen Glasfasern ab, so daß die idealen physikalischen Eigenschaften sorgfältig ausgewählt werden müssen.

- 8 -

009830/1791

Als Glasfasern verwendet man vorzugsweise solche mit einer Länge von 0,2 mm oder länger, vorzugsweise bis zu 100 mm, einem Durchmesser von 1 bis 50 μ und einem Verhältnis von Länge zu Durchmesser von 20 oder darüber, vorzugsweise bis zu 10 000. Zusätzlich ist natürlich eine Oberflächenbehandlung dieser Glasfasern erforderlich; hierfür eignet sich besonders die Behandlung mit einer Aminosilanverbindung, Epoxysilanverbindung und "Volam" (Handelsname der E.I. du Pont).

Das Zugaben der so behandelten Glasfasern zu dem Harz kann in an sich bekannter Weise, z.B. durch Überzugsverfahren oder Biegezugabeverfahren erfolgen.

Zu den so erhaltenen glasfaserverstärkten Massen kann man ein kernbildendes Mittel und gegebenenfalls einen Farbstoff, ein Antistatikmittel, ein Mittel zum Nichtbrennbarmachen und ein Schmiermittel zugeben.

Als kernbildendes Mittel eignen sich beispielsweise Kohlenstoff, Graphit, Kalk, eine silicium- und sauerstoffhaltige Verbindung, wie Aluminiumsilicat, pulverisierter Glimmer, pulverisierter Granit, Tonschieferpulver oder Talk; Metalloxide, wie Magnesiumoxid, Titanoxid oder Antimontrioxid; Alkalimetallsalze, wie Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Natriumoxalat, Kaliumoxalat oder Kaliumbenzoat; Erdalkalisalze, wie Calciumcarbonat oder Calciumoxalat; Metallpulver, wie feinpulverisiertes Kupfer oder Antimon, sowie Glaspulver; ferner ein flüssiges kernbildendes Mittel, wie Decalin, Naphthalin, Benzophenon, Diphenylamin, Tetrachloräthan usw.

Die Erfindung wird nun anhand der folgenden Beispiele weiter erläutert:

Beispiel 1

Zu 100 Gewichtsteilen eines Polystyrols mit einem Molekulargewicht von 100 000 wurden 10 Gewichtsteile Polyäthylenterephthalat mit einem Molekulargewicht von 10 000 und 1 Gewichtsteile des Oligomeren eines Blockmischpolymeren aus Polystyrol und Polyäthylenterephthalat (Gewichtsverhältnis 90 : 10) mit einem Molekulargewicht von 500 zugegeben und das geschmolzene Gemisch wurde gründlich 20 Minuten bei 270°C gerührt. Zu 100 Gewichtsteilen des erhaltenen Harzgemisches wurden 30 Gewichtsteile mit Aminosilan behandelte Glasfasern mit einer Länge von 0,4 mm und einem Durchmesser von 10 μ zugegeben. Die erhaltene Masse wurde in eine Form bei einem Spritzdruck von 200 kg/cm² gespritzt, wobei die Temperatur des Zylinders 270°C betrug. Zu Vergleichszwecken wurde ein glasfaserverstärktes Polystyrol, jedoch ohne Zusatz von Polyäthylenterephthalat und des Oligomeren, sowie glasfaserverstärktes Polyäthylenterephthalat ohne Zusatz von Polystyrol und Oligomerem, unter ähnlichen Bedingungen geformt (Vergleichsbeispiel 1a und 1b).

Die physikalischen Eigenschaften der erhaltenen geformten Gegenstände sind in der folgenden Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

	Beispiel 1	Vergleichs- beispiel 1a	Vergl- beispiel 1b
Zugfestigkeit, kg/cm ²	1200	1000	1700
Biegemodul der Elastizität, kg/mm ²	800	700	800
Schlagfestigkeit, Izod, kg-cm/cm	10.0	5.0	13.0
Verformungstemperatur in der Wärme, 18,6 kg/cm ² , °C	110	87	240

009830/1791

Beispiel 2

Zu einem Gemisch von 100 Gewichtsteilen Polystyrol mit einem Molekulargewicht von 100 000 und 20 Gewichtsteilen Polyäthylenterephthalat mit einem Molekulargewicht von 20 000 wurden 0,3 Gewichtsteile eines endständig carboxybutylierten Polystyrols mit einem Molekulargewicht von 1000 zugegeben und im geschmolzenen Zustand zu einem einheitlichen Gemisch vermischt. Nach dem Zugabe von 30 Gewichtsteilen Glasfasern von 0,4 mm Länge und 10 μ Durchmesser wurde die erhaltene Masse zu ähnlichen Bedingungen wie in Beispiel 1 geformt. Zu Vergleichszwecken wurde ein glasfaserverstärktes Polystyrol, jedoch ohne Zugabe des carboxybutylierten Polystyrols, unter ähnlichen Bedingungen geformt (Vergleichsbeispiel 2). Die physikalischen Eigenschaften der erhaltenen geformten Gegenstände sind in der folgenden Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2

	Beispiel 2	Vergleichsbeispiel 2
Zugfestigkeit, kg/cm^2	13 000	1 150
Biegemodul der Elastizität, kg/mm^2	900	800
Schlagfestigkeit, Izod, kg/cm/cm	11.5	7.5
Verformungstemperatur in der Wärme, $18,6 \text{ kg/cm}^2$, $^{\circ}\text{C}$	120	97

Beispiel 3

Eine Probe wurde auf analoge Weise wie in Beispiel 1 geformt, wobei jedoch 20 Gewichtsteile Polyäthylen-2,2'-diphenoxyäthan-4,4'-dicarboxylat zu einem Molekulargewicht von 10 000 anstelle des Polyäthylenterephthalats angewendet wurden. Zu Vergleichszwecken wurde ein glasfaserverstärktes Polystyrol, jedoch ohne Zugabe von carboxybutyliertem Polystyrol, unter analogen Bedingungen geformt (Vergleichsbeispiel 3). Die physikalischen Eigenschaften der erhaltenen geformten Gegenstände sind in der folgenden Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3

	Beispiel 3	Vergleichs- beispiel 3
Zugfestigkeit, kg/cm^2	1 400	1 200
Biegemodul der Elastizität, kg/mm^2	1 000	800
Schlagfestigkeit, Izod, kg-cm/cm	11.7	7.5
Verformungstemperatur in der Wärme, $18,6 \text{ kg/cm}^2$ °C	118	97

Beispiel 4

Zu einem Gemisch von 130 Gewichtsteilen Bishydroxy-äthylterephthalat und 400 Gewichtsteilen Polystyrol mit einem Molekulargewicht von 100 000 wurden 0,01 Gewichtsteile

- 12 -

Germaniumdioxid zugegeben und die Reaktion wurde 4 Stunden bei 270°C unter einem Druck von 0,01 mm Hg ausgeführt. Zu dem erhaltenen Gemisch werden 50 Gewichtsteile mit "Volan" (Handelsname der E.I. du Pont) behandelte Glasfasern mit einer Länge von 0,3 mm und einem Durchmesser von $10\ \mu$ zugegeben. Die erhaltene Masse wurde in eine Form von 140°C bei einem Spritzdruck von $700\ \text{kg/cm}^2$ gespritzt, wobei die Temperatur des Zylinders 270°C betrug. Die physikalischen Eigenschaften des auf diese Weise erhaltenen geformten Gegenstands sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4

Zugfestigkeit, kg/cm^2	1 400
Biegemodul der Elastizität, kg/mm^2	900
Schlagfestigkeit, Izod, kg-cm/cm	13.5
Verformungstemperatur in der Wärme, $18,6\ \text{kg/cm}^2, ^{\circ}\text{C}$	180

P a t e n t a n s p r ü c h e :

1. Glasfaserverstärkte Polystyrolmassen, bestehend aus einem einheitlichen Gemisch von Polystyrol und 1 bis weniger als 100 Gew.%, bezogen auf das Gewicht des Polystyrols, eines kristallinen Polyesters mit aromatischen Einheiten in der Molekülkette, wobei der Polyester eine Matrizie in dem Gemisch bildet, sowie 10 bis 40 Gew.%, bezogen auf das Gewicht der Masse, von in der Masse dispergierten Glasfasern.

2. Masse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich 0,1 bis 10 Gew.%, bezogen auf das Gewicht des Polystyrols, eines polymeren oberflächenaktiven Mittels mit einer starken Affinität zu Polystyrol enthält.

3. Masse nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das oberflächenaktive Mittel aus Homopolystyrol mit einer Carboxylgruppe im Molekül, Homopolystyrol mit einer Carboxyestergruppe im Molekül, Styrol-Methacrylsäuremischpolymeren, Styrol-Methylmethacrylatmischpolymeren, Styrol-Äthylmethacrylatmischpolymeren, Styrol-Acrylsäuremischpolymeren, Styrol-Acrylatmischpolymeren oder Polystyrol-Polyestermischpolymeren besteht.

4. Masse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Molekulargewicht des Polyesters 10 000 bis 30 000 beträgt.

- 14 -

5. Masse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Molekulargewicht des Polystyrols 10 000 bis 1 000 000 beträgt.

6. Masse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyester aus Polyäthylenterephthalat oder Polyäthylen-2,2'-diphenoxyäthan-4,4'-dicaroxylat besteht.

7. Masse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge des Polyesters 1 bis 50 Gew.%, bezogen auf das Gewicht des Polystyrols, beträgt.

8. Verfahren zum Herstellen von glasfaserverstärkten Polystyrolmassen, dadurch gekennzeichnet, daß man unter gründlichem Rühren im geschmolzenen Zustand Polystyrol und 1 bis weniger als 100 Gew.%, bezogen auf das Gewicht des Polystyrols, eines Polyesters mit aromatischen Einheiten im Molekül, in Gegenwart von 0,1 bis 10 Gew.%, bezogen auf das Gewicht des Polystyrols, eines polymeren oberflächenaktiven Mittels mit starker Affinität zu Polystyrol vermischt, 10 bis 40 Gew.%, bezogen auf das Gewicht der Massen, Glasfasern zu dem erhaltenen einheitlichen geschmolzenen Gemisch zugibt und dieses dann gründlich mischt.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man als oberflächenaktives Mittel Homopolystyrol mit einer Carboxylgruppe im Molekül, Homopolystyrol mit einer Carboxyestergruppe im Molekül, Styrol-Methacrylsäuremischpolymere, Styrol-Methylmethacrylatmischpolymere, Styrol-

Äthylmethacrylatmischpolymere, Styrol-Acrylsäuremischpolymere, Styrol-Acrylatmischpolymere oder Polystyrol-Polyestermischpolymere verwendet.

10. Verfahren zum Herstellen von glasfaserverstärkten Polystyrolmassen, dadurch gekennzeichnet, daß man den Polyester in Gegenwart von Polystyrol unter Bildung eines einheitlichen Gemisches aus Polystyrol und 1 bis weniger als 100 Gew.%, bezogen auf das Gewicht der Masse, eines kristallinen Polyesters mit aromatischen Einheiten herstellt, und anschließend gründlich 10 bis 40 Gew.%, bezogen auf das Gewicht der Massen, Glasfasern mit dem Gemisch vermischt.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß man als Polyester Polyäthylenterephthalat oder Polyäthylen-2,2'-diphenoxyäthan-4,4'-dicarboxylat verwendet.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.